

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 81109831.8

⑳ Anmeldetag: 23.11.81

⑤① Int. Cl.³: **C 08 G 18/67**
G 03 F 7/10, G 03 C 1/68
C 08 F 20/36, C 09 D 3/80
D 06 M 15/52

③① Priorität: 04.12.80 DE 3045788

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.06.82 Patentblatt 82/24

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB IT NL SE

⑦① Anmelder: **BAYER AG**
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

⑦② Erfinder: **Neuhaus, Karl-Friedrich, Dr.**
Bodelschwinghstrasse 14
D-4150 Krefeld 1(DE)

⑦② Erfinder: **Perrey, Hermann, Dr.**
Auf der Rheinaue 8
D-4150 Krefeld 11(DE)

⑦② Erfinder: **Fuhr, Karl, Dr.**
Kruehlsdyk 55
D-4150 Krefeld 1(DE)

⑦② Erfinder: **Freier, Hans-Joachim, Dr.**
Campendonckstrasse 5
D-4150 Krefeld(DE)

⑦② Erfinder: **Bendszus, Otto**
Breite Strasse 92
D-4150 Krefeld(DE)

⑤④ Strahlenhärtbare urethangruppenhaltige Acrylsäureester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

⑤⑦ Die Erfindung betrifft strahlenhärtbare Bindemittel aus Umsetzungsprodukten von Polyisocyanaten mit ethylenisch ungesättigten hydroxylgruppenhaltigen Partialestern und Hydroxyalkylacrylaten, dadurch gekennzeichnet, daß das Umsetzungsprodukt aus in das oligomere Bindemittel eingebauten Einheiten von A) 1 Grammäquivalent NCO eines Polyisocyanats mit 2 - 3 Isocyanatgruppen pro Molekül, B) 0,4 - 1,2 Grammäquivalenten OH eines ethylenisch ungesättigten Partialesters mit einer OH-Zahl von 80 bis 150 aus einem oxalkylierten Trimethylolpropan mit einem Oxalkylierungsgrad von 3 bis 4,5 und Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Mischung, C) 0 - 0,6 Grammäquivalenten OH eines Hydroxyalkylacrylates oder Hydroxyalkylmethacrylates oder deren Mischung mit 2 - 6 C-Atomen in der Alkylgruppe besteht, wobei die Summe der OH-Grammäquivalente aus B und C 1 - 1,2 beträgt, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel werden in 20 - 70 gew.-%igen wäßrigen Dispersionen zur Imprägnierung, Beschichtung, Verfestigung oder Grundierung von textilen Materialien, Holz, Kunststoffen, Vlies oder Leder eingesetzt.

EP 0 053 749 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Fr-by

Strahlenhärtbare urethangruppenhaltige Acrylsäureester,
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft strahlenhärtbare urethangruppenhaltige Acrylsäureester, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als strahlenhärtbare Überzugsmassen.

5 Urethangruppenhaltige Acrylharze, die durch Strahlen gehärtet werden, sind allgemein bekannt. Sie werden als hochreaktive Bindemittel mit guten chemischen und mechanischen Eigenschaften beschrieben und finden deshalb eine breite Anwendung als strahlenhärtbare Beschichtungsmassen.

10 Strahlenhärtbare Urethanacrylate, die, wie beispielsweise in der DE-AS 1 644,797, in der britischen Patentschrift 743 514 oder in der US-PS 3 297 745 beschrieben, als Umsetzungsprodukte von präpolymeren Isocyanaten und Hydroxyalkylacrylaten erhalten werden, weisen im allgemeinen
15 eine hochviskose, teils harzartige Konsistenz auf. Um diese Massen in den verarbeitungsfähigen Zustand zu überführen ist die Mitverwendung großer Mengen von Vinylmonomeren, sogenannter Reaktivverdünner, unerläßlich.

Die Verwendung von Reaktivverdünnern führt jedoch in den meisten Fällen dazu, daß in den applizierbaren Formulierungen das Bindemittel sehr stark verdünnt wird und somit die mittels der Urethanacrylate bewirkten Lackeigenschaften durch die in den Film mit einpolymerisierten Reaktivverdünner nivelliert werden. Naturgemäß wird dieser Effekt besonders deutlich dann beobachtet, wenn das Bindemittel eine hochviskose Konsistenz aufweist. Ferner weisen viele Vinylmonomere einen intensiven Eigengeruch auf, der auch im Polymerisat, wenn auch deutlich vermindert, erhalten bleibt.

Strahlenhärtbare urethangruppenhaltige Acrylate, die ohne oder mit deutlich geringem Anteil an Vinylmonomeren gehärtet werden können, sind vereinzelt aus der Patentliteratur bekannt.

Die DE-AS 21 15 373 beschreibt lichtempfindliche Gemische, die als Reaktionsprodukte einer ungesättigten Carbonsäure einem Polyol und einem organischen Polyisocyanat erhalten werden, wobei das Polyol ausdrücklich mindestens 5 Etherbindungen enthalten muß. Diese Massen weisen zwar aufgrund ihrer Weichsegmente ein günstiges Viskositätsverhalten auf, die daraus durch lichtindizierte Polymerisation erzeugten gehärteten Massen werden als kautschukartige Elastomere zur Herstellung von Druck- und Gummidruckplatten beschrieben, jedoch genügen sie oft nicht den Qualitätsanforderungen, die an einen ausgehärteten Lacküberzug gestellt werden.

Aus der DE-OS 20 64 079 sind photopolymerisierbare Kopiermassen bekannt, die, neben anderen Bestandteilen, als ethylenisch ungesättigte Massen Umsetzungsprodukte von monohydroxylgruppenhaltigen Acrylsäureestern, z.B. Hydroxyethylacrylat, Trimethylolpropan-
5 diacrylat u.a., deren OH-Funktion, und ausschließlich diese, oxalkyliert sein kann, und einem organischen Diisocyanat enthalten. Diese urethanisierten Acrylsäureester werden als hochviskose Produkte beschrieben,
10 deren Applikation auf den vorgesehenen Trägern unter Verwendung von großen Mengen Lösungsmitteln erfolgt.

Ferner werden in der DE-AS 23 23 373 durch Bestrahlung härtbare Massen beschrieben, die als Umsetzungsprodukte eines mehrfach ungesättigten, gegebenenfalls mit einem
15 organischen Isocyanat modifizierten Esters mit freien Hydroxylgruppen und einem organischen Isocyanat erhalten werden, wobei es erfindungswesentlich ist, daß das gegebenenfalls mit einem organischen Isocyanat modifizierte Veresterungsprodukt auch nicht umgesetzte
20 Hydroxylgruppen enthält, die sich in einer Hydroxylzahl von 15 bis 70 ausdrücken. Die Auslegeschrift lehrt auch, daß die beschriebenen Massen ein Gemisch aus mehrfach ungesättigten Estern, mehrfach ungesättigten Estern mit freien OH-Funktionen und urethan-
25 gruppenhaltigen mehrfach ungesättigten Estern darstellen und im gehärteten Zustand zu außerordentlich harten Filmen führen. Derartige Massen sind meist wegen der Sprödigkeit ihrer gehärteten Filme als

Überzugsmassen mit den üblichen Qualitätsanforderungen, insbesondere für flexible Substrate, wie z.B. Papier, Kartonage, Leder usw. nicht geeignet.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue strahlen-
5 härtbare Beschichtungsmassen zu finden, die bereits
ohne Zusatz von Verdünnungsmittel, wie Lösungsmittel
und/oder Reaktivverdünner einerseits eine niedrige
Eigenviskosität aufweisen und andererseits hochreaktiv
10 sind, eine Härtung in Gegenwart von Luftsauerstoff er-
lauben und eine hohe Dunkellagerstabilität aufweisen.
Darüber hinaus sollten die gehärteten Filme bzw. Über-
züge neben einer hohen Kratzfestigkeit gleichzeitig
eine gute Elastizität besitzen, um beispielsweise für
15 die Beschichtung von Papier, Kartonage, Kunststoffen,
Leder, Holz oder Vlies geeignet zu sein.

Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß durch die Um-
setzung von ethylenisch ungesättigten, Hydroxyl-
gruppen enthaltenden Partialestern, die formal Ester
von Acrylsäure oder Methacrylsäure bzw. deren Gemische
20 und einem oxalkylierten mindestens trifunktionellen
Alkohol mit einem Oxalkylierungsgrad von 3 bis 4,5 dar-
stellen, mit Polyisocyanaten und gegebenenfalls Hy-
droxyalkyl(meth)acrylaten niedrig viskose Massen er-
halten werden, die neben einer hohen Reaktivität,
25 und einer hohen Dunkellagerstabilität in Gegenwart
von Luftsauerstoff gehärtete Überzüge mit ausge-
zeichneten, praxisgerechten Qualitäten ergeben.

Gegenstand der Erfindung sind demnach strahlenhärtbare Bindemittel aus Umsetzungsprodukten von Polyisocyanaten mit ethylenisch ungesättigten, Hydroxylgruppen enthalten- den Partialestern und gegebenenfalls Hydroxyalkylacrylaten bzw. Hydroxyalkylmethacrylaten, dadurch gekennzeichnet,
5 daß das Umsetzungsprodukt aus in das oligomere Binde- mittel eingebauten Einheiten von

- A. 1 Grammäquivalent NCO eines Polyisocyanates mit 2-3, vorzugsweise 2 Isocyanatgruppen pro Molekül,
10
- B. 0,4-1,2, vorzugsweise 0,5-1,1 Grammäquivalenten OH eines ethylenisch ungesättigten Partial- esters mit einer OH-Zahl (mg KOH pro g Substanz) von 80 bis
15 150 aus einem oxalkylierten Trimethylolpropan mit einem Oxalkylierungsgrad von 3 bis 4,5 und Acrylsäure oder Meth- acrylsäure oder deren Mischungen
20 und
- C. 0-0,6, vorzugsweise 0-0,5 Grammäquivalenten OH eines Hydroxyalkylacrylates oder Hy- droxyalkylmethacrylates mit 2-6, insbesondere 2 C-Atomen in der
35 Alkylgruppe

besteht, wobei die Summe der OH-Grammäquivalente aus B und C 1-1,2, vorzugsweise 1-1,1 beträgt.

Unter einem Grammäquivalent NCO wird die Menge einer Verbindung in Gramm verstanden, in der eine Isocyanatgruppe enthalten ist. Entsprechend ist ein Grammäquivalent OH die Menge einer Verbindung in Gramm, in der eine Hydroxylgruppe enthalten ist. Unter dem Oxalkylierungsgrad wird die Anzahl Mole von Alkylenoxid verstanden, die mit einem Mol des Polyols reagiert haben. Als Alkylenoxide kommen Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid in Frage.

Unter dem Begriff Polyisocyanat werden di- und höher funktionelle Isocyanate verstanden, vorzugsweise di- und trifunktionelle, insbesondere difunktionelle. Beispielsweise seien genannt: 2,4-Toluylendiisocyanat bzw. 2,6-Toluylendiisocyanat sowie deren Gemische, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 3,3'-Dimethyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 1,5-Naphthalindiisocyanat, Ethylen-diisocyanat, Propylendiisocyanat, Cyclohexyldiisocyanat, Cyclopentadienyldiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethan, m-Phenylendiisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat, Triphenylurethan-Reaktionsprodukte aus 1 Mol Trimethylolpropan und 3 Mol Toluylendiisocyanat, Umsetzungsprodukte aus 3 Mol Hexamethylendiisocyanat und 1 Mol Wasser (Biuret). Besonders

bevorzugt sind Toluylendiisocyanate, Isophorondiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan und Hexamethylendiisocyanat.

5 Die Polyisocyanate können allein oder in Gemischen eingesetzt werden.

Unter Komponente B werden erfindungsgemäß OH-gruppenhaltige, ethylenisch ungesättigte Partialester, die formal Acrylsäureester oder Methacrylsäureester oder Mischungen dieser von oxalkyliertem Trimethylolpropan mit einem Oxalkylierungsgrad von 3 bis 4,5 darstellen, verstanden.

Die Komponente B wird durch Veresterung des oxalkylierten Trimethylolpropans mit Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Mischungen dieser, durch Umesterung geeigneter
15 Acrylsäureester oder Methacrylsäureester oder Mischungen dieser mit oxalkyliertem Trimethylolpropan oder durch Umsetzung eines Acrylsäurehalogenids oder Methacrylsäurehalogenids oder Mischungen dieser mit oxalkyliertem Trimethylolpropan, vorzugsweise in Gegenwart eines
20 basischen Hilfsmittels wie z.B. tert. Amine, nach den üblichen Methoden der organischen Chemie erhalten.

Die Umsetzung des oxalkylierten Trimethylolpropans mit Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Mischungen dieser zum ethylenisch ungesättigten OH-gruppenhaltigen
25 Partialester erfolgt vorzugsweise durch säurekatalysierte Veresterung in Gegenwart eines Schleppelements

und den üblichen Polymerisationsinhibitoren. Diese Verfahren sind Stand der Technik.

Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn als Komponente B das Reaktionsprodukt von 2 Mol Acrylsäure und 1 Mol eines oxethylierten Trimethylolpropan (OH-Zahl um 550, Oxethylierungsgrad ca. 4) verwandt wird.

Als Komponente C kommen Hydroxyalkylacrylate mit 2-6, insbesondere 2 C-Atomen in der Alkylgruppe in Frage. Namentlich seien genannt:

2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 2-Hydroxybutyl-, 3-Hydroxypropyl-, 4-Hydroxybutyl- und 6-Hydroxyhexylacrylat, sowie die entsprechenden Methacrylate. Bevorzugt werden 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat und 4-Hydroxybutylacrylat, insbesondere 2-Hydroxyethylacrylat.

Das erfindungsgemäße Bindemittel wird durch Umsetzung von 1 Grammäquivalent NCO eines Polyisocyanates (Komponente A), 0,4-1,2, vorzugsweise 0,5-1,1 Grammäquivalenten OH eines OH-gruppenhaltigen ethylenisch ungesättigten Partialesters (Komponente B) und 0-0,6, vorzugsweise 0-0,5 Grammäquivalenten OH eines Hydroxyalkylacrylates (Komponente C) erhalten, wobei die Summe der Hydroxyläquivalente aus B und C 1-1,2, vorzugsweise 1-1,1 beträgt. Durch Variation des Verhältnisses der Komponente B zur Komponente C lassen

sich die Eigenschaften des erfindungsgemäßen Bindemittels in weiten Grenzen beeinflussen.

Die Umsetzung des Polyisocyanats mit den OH-haltigen ethylenisch ungesättigten Partialestern und den Hydroxyalkylacrylaten kann bei Temperaturen von 20°C bis 90°C, vorzugsweise bei 40°C bis 70°C in einem Eintopfverfahren oder in mehreren Stufen durchgeführt werden. Bei einem mehrstufigen Verfahren ist die Umsetzung des Polyisocyanats mit dem Hydroxyalkylacrylat in der ersten Stufe, gefolgt von der Addition des Hydroxylgruppen-haltigen ethylenisch ungesättigten Partialesters in der zweiten Stufe, bevorzugt.

Die Urethanbildungsreaktion kann in an sich bekannter Weise z.B. mit Zinnoctoat, Dibutylzinndilaurat oder tertiären Aminen katalysiert werden. Ebenso kann das Urethanacrylat durch Zugabe geeigneter Inhibitoren und Antioxydantien je 0,001-0,3 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmischung, vor vorzeitiger und unerwünschter Polymerisation geschützt werden. Diese Polymerisationsinhibitoren werden auch zur Erzielung einer hohen Dunkellagerstabilität zweckmäßigerweise eingesetzt.

Geeignete Hilfsmittel dieser Art sind beispielsweise Phenole und Phenolderivate, vorzugsweise sterisch gehinderte Phenole, die in beiden o-Stellungen zur phenolischen Hydroxygruppe Alkylsubstituenten mit

1-6 C-Atomen enthalten, Amine, vorzugsweise sekundäre Acrylamine und ihre Derivate, Chinone, Kupfer-I-Salz organischer Säuren oder Anlagerungsverbindungen von Kupfer(I)halogeniden an Phosphite.

- 5 Namentlich seien genannt: 4,4'-Bis-(2,6-di-tert.-butyl-phenol), 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzyl)-benzol, 4,4'-Butyliden-bis-(6-tert.-butyl-m-kresol), 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäurediethylester, N,N'-Bis-(β -naphthyl)-p-phenylen-diamin, N,N'-Bis-(1-methylheptyl)-p-phenylen-
10 diamin, Phenyl- β -naphthylamin, 4,4'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-diphenylamin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamoyl)-hexahydro-s-triazin, Hydrochinon, p-Benzochinon, 2,5-Di-tert.-butylchinon, Toluhydrochinon,
15 p-tert.-Butyl-benzcatechin, 3-Methylbrenzcatechin, 4-Ethylbrenzcatechin, Chloranil, Naphthochinon, Kupfer-naphthenat, Kupferoctoat, Cu(I)Cl/Triphenylphosphit, Cu(I)Cl/Trimethylphosphit, Cu(I)Cl/Trischlorethylphosphit, Cu(I)Cl/Tripropylphosphit, p-Nitrosodimethyl-
20 anilin.

- Weitere geeignete Stabilisatoren sind in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4. Auflage, Band XIV/1, Seite 433-452, 756, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, beschrieben. Sehr gut geeignet ist
25 z.B. p-Benzochinon und/oder Hydrochinonmonomethylether in einer Konzentration von 0,001 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmischung.

Die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte können ohne zusätzlich copolymerisierbare Monomere oder Lösungsmittel zur Anwendung gelangen, da es sich im allgemeinen um niedrig viskose Produkte handelt.

- 5 In den Fällen, in denen eine Abmischung mit copolymerisierbaren Monomeren gewünscht ist, ist dies selbstverständlich möglich. Zur Abmischung geeignete copolymerisierbare Monomere sind:
- 10 1. Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit aliphatischen C_1-C_8 , cycloaliphatischen C_5-C_6 , araliphatischen C_7-C_8 Monoalkoholen, beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, Methylhexylacrylat, 15 2-Ethylhexylacrylat und die entsprechenden Methacrylsäureester; Cyclopentylacrylat, Cyclohexylacrylat oder die entsprechenden Methacrylsäureester; Benzylacrylat, 8-Phenylethylacrylat und entsprechende Methacrylsäureester;
 - 20 2. Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 2-4 C-Atomen in der Alkoholkomponente, wie 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat oder entsprechende Methacrylsäureester;

3. Di- und Polyacrylate sowie Di- und Polymethacrylate von Glykolen mit 2 bis 6 C-Atomen und Polyolen mit 3-4 Hydroxylgruppen und 3 bis 6 C-Atomen, wie Ethylen-glykoldiacrylat, Propandiol-1,3-diacrylat, Butan-
5 diol-1,4-diacrylat, Hexandiol-1,6-diacrylat, Tri-methylolpropantriacrylat, Pentaerythrittri- und -tetraacrylat sowie entsprechende Methacrylate, ferner Di(meth)-acrylate von Polyetherglykolen des Glykols, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4, tetraox-
10 ethyliertes Trimethylolpropantrisacrylat;
4. Aromatische Vinyl und Divinylverbindungen, wie Styrol, Methylstyrol, Divinylbenzol;
5. N-Methylolacrylamid oder N-Methylolmethacrylamid sowie entsprechende N-Methylolalkylether mit 1-4
15 C-Atomen in der Alkylethergruppe bzw. entsprechende N-Methylolallylether, insbesondere N-Methoxymethyl(meth)acrylamid, N-Butoxymethyl(meth)acrylamid und N-Allyloxymethyl(meth)acrylamid;
6. Vinylalkylether mit 1-4 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylpropyl-
20 ether, Vinylbutylether;
7. Trimethylolpropan diallylethermono(meth)acrylat, Vinylpyridin, N-Vinylcarbazol, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat und andere.

Es können auch Gemische aus einem oder mehreren der vorgenannten Monomeren eingesetzt werden. Die Zusätze können etwa 0-70 Gew.-%, vorzugsweise 0-40 Gew.-% betragen, bezogen auf Mischung aus erfindungsgemäßen Reaktionsprodukten und zusätzlichen Monomeren.

Gewünschtenfalls ist es ebenfalls möglich, die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte mit inerten Lösungsmitteln wie Butylacetat, Ethylacetat, Ethanol, Isopropanol, Butanol, Aceton, Ethylmethyleketon, Diethyleketon, Cyclopropanol, Butanol, Aceton, Ethylmethyleketon, Diethyleketon, Cyclohexan, Cyclohexanon, Cyclopentan, Cyclopentanon, n-Heptan, n-Hexan, n-Octan, Isooctan, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2-trichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff abzumischen.

Die Zusätze können etwa 0-50 Gew.-%, vorzugsweise 0-40 Gew.-%, bezogen auf Mischung aus erfindungsgemäßen Reaktionsprodukten und zusätzlichen Lösungsmitteln betragen.

Natürlich ist es auch möglich, Mischungen aus zusätzlichen Monomeren und Lösungsmitteln innerhalb der angegebenen Mengenverhältnisse einzusetzen.

Weiterhin ist es ebenfalls möglich, die erfindungsgemäßen Bindemittel mit Hilfe externer Emulgatoren und gegebenenfalls üblicher in der Emulsionstechnik ange-

wandter Hilfsmittel in Wasser zu emulgieren und als Emulsionen zu applizieren.

5 Als Emulgatoren kommen anionische, nichtionische, kationische, ampholytische oder hochmolekulare Stoffe sowie deren Mischungen in Frage. Entsprechende Emulgatoren sind beispielsweise in Ullmanns Encyclopädie der techn. Chemie, Bd. 10, 4. Auflage, Kap. Emulsionen, S. 449 ff beschrieben. Geeignete Emulgatoren können qualitativ und quantitativ leicht durch einfache Handversuche er-
10 mittelt werden.

Die Emulsionen können 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere 40-60 Gew.-% der erfindungsgemäßen Bindemittel enthalten.

15 Die Härtung der erfindungsgemäßen Reaktionsprodukte, gegebenenfalls in Mischung mit anderen copolymerisierbaren Monomeren kann mittels energiereicher Strahlung, wie UV-Licht, Elektronen-, Gammastrahlen oder in Gegenwart von Radikale liefernden Substanzen, wie thermische Polymerisationsinitiatoren erfolgen.

20 Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Reaktionsprodukte als durch UV-Licht härtbare Überzugsmassen eingesetzt. Für diese Anwendung ist der Zusatz von Photoinitiatoren erforderlich.

25 Als Photoinitiatoren sind die üblicherweise eingesetzten Verbindungen geeignet, beispielsweise Benzophenon sowie

- ganz allgemein aromatische Ketoverbindungen, die sich vom Benzophenon ableiten, wie Alkylbenzophenone, halogenmethylierte Benzophenone, gemäß der deutschen Offenlegungsschrift 1 949 010, Michlers Keton, Anthron, halogenierte Benzophenone. Ferner eignen sich Benzoin und seine Derivate, etwa gemäß den deutschen Offenlegungsschriften 1 769 468, 1 769 853, 1 769 854, 1 807 297, 1 807 301, 1 916 678, 2 430 081 und der deutschen Auslegeschrift 1 694 149. Ebenfalls wirksame Photoinitiatoren stellen Anthrachinon und zahlreiche seiner Derivate dar, beispielsweise 8-Methylanthrachinon, tert. Butylanthrachinon und Anthrachinoncarbonsäureester, ebenso Oximester gemäß der deutschen Offenlegungsschrift 1 795 089.
- 15 Die erwähnten Photoinitiatoren, die je nach Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Massen in Mengen zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1-5 Gew.-%, bezogen auf polymerisierbare Komponenten eingesetzt werden, können als einzelne Substanz oder, wegen
- 20 häufiger vorteilhafter synergistischer Effekte, auch in Kombination miteinander verwendet werden.

Häufig kann es vorteilhaft sein, sei es zur Verbesserung der filmbildenden Eigenschaften der Harzmassen oder aber um eine besonders kratzfeste Oberfläche der Schichten zu erhalten, weitere Zusätze zu verwenden. So ist ein

25 Abmischen mit anderen Harztypen, beispielsweise mit gesättigten oder ungesättigten Polyestern durchaus möglich.

Vorzugsweise werden die Harze in Mengen von 0-50 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierbaren Komponenten, eingesetzt. Grundsätzlich jedoch sollten nur solche Harze mitverwendet und ihre Menge soweit begrenzt werden, daß eine Beeinträchtigung der Reaktivität nicht auftritt. Geeignete in der Lackindustrie gebräuchliche Lackharze sind in den Lackrohstofftabellen von E. Karsten, 5. Auflage, Curt R. Vicéntz Verlag, Hannover, 1972, Seiten 74-106, 195-258, 267-293, 335-347, 357-366 beschrieben.

Vorteilhafte Zusätze, die zu einer weiteren Steigerung der Reaktivität führen können, sind bestimmte tert. Amine wie z.B. Triethylamin und Triethanolamin.

Die genannten Stoffe werden vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% bezogen auf die polymerisierbaren Komponenten, eingesetzt.

Als Strahlenquellen zur Durchführung der Photopolymerisation können künstliche Strahler, deren Emission im Bereich von 2500-5000 Å, vorzugsweise 3000-4000 Å liegt, verwendet werden. Vorteilhaft sind Quecksilberdampf-, Xenon- und Wolfram-Lampen, insbesondere Quecksilberhochdruckstrahler.

In der Regel lassen sich Schichten der erfindungsgemäßen Reaktionsprodukte mit einer Dicke zwischen 1 µm v-2. 0,1 mm ($1 \mu\text{m} = 10^{-3} \text{ mm}$) in weniger als einer Sekunde

zu einem Film aushärten, wenn sie mit dem Licht einer ca. 8 cm entfernten Quecksilberhochdrucklampe, beispielsweise vom Typ HTQ-7 der Firma Philips, bestrahlt werden.

- 5 Werden Füllstoffe bei der Verwendung der erfindungs-
gemäßen Harzmassen als UV-Licht-härtende Überzüge mit-
verwendet, so ist deren Einsatz auf solche beschränkt,
die durch ihr Absorptionsverhalten den Polymerisations-
vorgang nicht unterdrücken. Beispielsweise können Talkum,
10 Schwerspat, Kreide, Gips, Kieselsäuren, Asbestmehle
und Leichtspat als lichtdurchlässige Füllstoffe ver-
wendet werden.

- 15 Erfolgt die Härtung durch thermische Initiatoren oder
durch energiereiche Strahlung, z.B. Elektronenstrahlung
oder γ -Strahlung, so sind prinzipiell alle Füllstoffe,
Pigmente und Verstärkungsmaterialien, wie sie in der
Lackchemie üblicherweise eingesetzt werden, verwend-
bar.

- 20 Das Auftragen der Überzugsmittel auf geeignete Substrate
kann mittels in der Lackindustrie üblichen Methoden,
wie Sprühen, Walzen, Rakeln, Drucken, Tauchen, Fluten,
Streichen, Pinseln, erfolgen.

- 25 Geeignete Substrate sind Papier, Kartonage, Leder,
Holz, Kunststoffe, Vlies, Textilien, keramische
Materialien, mine -lische Materialien, Glas, Metall,

Kunstleder, photographische Materialien wie z.B. mit photographischer Schicht versehenes Papier, Umkehrfilme, vorzugsweise Holz, Kunststoffe, keramische Materialien, mineralische Materialien und photographische Materialien. Da die Überzugsmittel in Sekundenbruchteilen bis zu wenigen Sekunden zu Filmen mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften aushärten, ist es beispielsweise möglich, einen Beschichtungsvorgang den in der Druckbranche üblichen Verarbeitungsgeschwindigkeiten anzupassen.

Die erfindungsgemäßen Reaktionsprodukte sind auch als Bindemittel für Druckfarben, zur Herstellung von Photo-reliefdruckplatten bzw. Photoresistmaterialien hervorragend geeignet.

15 In den folgenden Beispielen seien zur Veranschaulichung der Erfindung einige typische Ausführungsformen dargelegt.

Die Viskositäten wurden entweder in 4 mm-Auslaufbecher nach DIN 53 211 (Angabe in Sekunden) oder mit einem Viscotester der Fa. Haake Typ VI 02V (Angabe in Poise, Meßbereich bis 4000 Poise) bestimmt.

20 Die Jodfarbzahlen wurden nach DIN 6162 bestimmt.

Beispiel 1

Es wird ein OH-gruppenhaltiger ethylenisch ungesättigter
Partialester hergestellt, indem ein oxethyliertes Tri-
methyloolpropan ($\bar{\text{O}}\text{H}$ -Zahl 550 (mg KOH/g Substanz), Oxethy-
5 liierungsgrad ca. 47 mit Acrylsäure azeotrop verestert
wird.

925 g oxethyliertes Trimethyloolpropan werden mit 430 g
Acrylsäure, 12 g p-Toluolsulfonsäure, 1 g p-Methoxy-
phenol, 1,2 g Di-tert.-butylhydrochinon und 280 g
10 Toluol unter Durchleiten von Luft zum Rückfluß er-
hitzt und das entstehende Reaktionswasser azeotrop ent-
fernt. Nach Erreichen einer Säurezahl kleiner 3 (mg
KOH/g Substanz) wird das Lösungsmittel im Vakuum ent-
fernt und das Produkt einer Klärfiltration unter-
15 worfen. Es wird ein OH-gruppenhaltiger ethylenisch
ungesättigter Partialester mit folgenden Kenndaten
erhalten:

Viskosität:	59 sec (22°C)
Jodfarbzahl:	0-1
20 Säurezahl:	2
OH-Zahl:	115

Beispiel 2

Ein erfindungsgemäßes Harz wird hergestellt durch Um-
setzung des OH-gruppenhaltigen ethylenisch ungesättigten
25 Partialesters nach Beispiel 1, Hydroxyethylacrylat und

Toluylendiisocyanat.

In einer Rührapparatur werden unter Überleiten von trockener Luft 174 g 2,4-Toluylendiisocyanat und 0,3 g p-Methoxyphenol auf 40-65°C erwärmt und innerhalb von 1 Stunde 116 g Hydroxyethylacrylat unter Beibehaltung der Temperatur zugetropft. Nach Erreichen eines NCO-Wertes von 14,5 Gew.-% werden 490 g des OH-gruppenhaltigen ethylenisch ungesättigten Partialesters nach Beispiel 1 innerhalb von 1,5 Stunden zugegeben und bei einer Temperatur von 50-65°C so lange gerührt, bis der NCO-Wert kleiner 0,1 Gew.-% beträgt. Man erhält ein erfindungsgemäßes Bindemittel mit den folgenden Kenndaten:
Viskosität: 550 P (22°C)

15 Beispiel 3

Es wird ein erfindungsgemäßes Harz wie in Beispiel 2 beschrieben hergestellt, mit der Änderung, daß als Diisocyanatkomponente 221 g Isophorondiisocyanat verwandt werden. Man erhält ein erfindungsgemäßes Harz mit folgenden Kenndaten:
Viskosität: 510 P (22°C)

Beispiel 4

Es wird ein erfindungsgemäßes Harz wie in Beispiel 2 beschrieben hergestellt, mit der Änderung, daß als

Diisocyanatkomponente 262 g 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan verwandt werden. Man erhält ein erfindungsgemäßes Harz mit folgenden Kenndaten:

Viskosität: 850 P (22°C)

5 Beispiel 5

Ein erfindungsgemäßes Harz wird hergestellt durch Umsetzung des OH-gruppenhaltigen ethylenisch ungesättigten Partialesters nach Beispiel 1 und 2,4-Toluylendiisocyanat.

- 10 In einer Rührapparatur werden unter Überleiten von trockener Luft 174 g 2,4-Toluylendiisocyanat und 0,7 g p-Methoxyphenol vorgelegt und auf 40-65°C erwärmt. Innerhalb von ca. 2 Stunden werden 980 g des OH-gruppenhaltigen ethylenisch ungesättigten Partialesters nach Beispiel 1 zugegeben und bei der angegebenen Temperatur so
15 lange gerührt, bis der NCO-Wert kleiner 0,1 Gew.-% beträgt. Man erhält ein erfindungsgemäßes Bindemittel mit folgenden Kenndaten:
Viskosität: 400 P (22°C)

20 Beispiel 6

Es wird ein erfindungsgemäßes Harz wie in Beispiel 5 beschrieben hergestellt, mit der Änderung, daß 221 g

Isophorondiisocyanat als Diisocyanatkomponente verwandt werden. Man erhält ein erfindungsgemäßes Bindemittel mit folgenden Kenndaten:

Viskosität: 620 P (22°C)

5 Beispiel 7

Es wird ein erfindungsgemäßes Harz wie in Beispiel 5 beschrieben hergestellt, mit der Änderung, daß 262 g 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan als Diisocyanatkomponente verwandt werden. Man erhält ein erfindungsgemäßes Bindemittel mit folgenden Kenndaten:

Viskosität: 640 P (22°C)

Vergleichsbeispiel 8

Es wird zu Vergleichszwecken ein Urethanacrylat hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan, Isophorondiisocyanat und Hydroxyethylacrylat.

In einer Rührapparatur werden unter Überleiten von trockener Luft 663 g Isophorondiisocyanat und 0,7 g p-Methoxyphenol vorgelegt und auf 50-65°C erwärmt. Anschließend werden innerhalb von 2 Stunden 348 g Hydroxyethylacrylat unter Beibehaltung der Temperatur zugetropft. Nach Erreichen eines NCO-Wertes von 12,5 Gew.-% werden 134 g Trimethylolpropan zugegeben und der Ansatz so lange gerührt, bis der NCO-Wert kleiner 0,1 Gew.-% beträgt. Man erhält ein hochviskoses Harz.

Viskosität: >> 4000 P (22°C)

Vergleichsbeispiel 9

Es wird zu Vergleichszwecken ein Urethanacrylat wie in Beispiel 8 beschrieben hergestellt, mit der Änderung, daß als Polyolkomponente 310 g eines oxethylierten Trimethylolpropans (OH-Zahl 550) eingesetzt werden. Man erhält ein hochviskoses Harz.
Viskosität: >> 4000 P (22°C)

Vergleichsbeispiel 10

Es wird zu Vergleichszwecken ein Urethanacrylat wie in Beispiel 8 beschrieben hergestellt, mit der Änderung, daß als Polyolkomponente 680 g eines oxethylierten Trimethylolpropans (OH-Zahl 250) eingesetzt werden. Man erhält ein hochviskoses Harz.
Viskosität: >> 4000 P (22°C)

15 Anwendungsbeispiel A

Es werden jeweils 75 g der Bindemittel nach den Beispielen 2 bis 7 und den Vergleichsbeispielen 8 bis 10 mit 50 g eines tetraoxethylierten Trimethylolpropan-trisacrylat (gemäß Vergleichsbeispiel 13), 2,5 g Benzildimethylketal, 10 g Benzophenon, 10 g Triethanolamin und den in Tabelle 1 angegebenen Mengen Hexandiolbisacrylat versetzt, so daß ein 50 sec. Lack (DIN 53 211, 4 mm-Auslaufbecher) erhalten wird.

Tabelle 1

	Harz nach	g Hexandiol- bisacrylat	Formulierung
	Beispiel 2	55	A
5	Beispiel 3	60	B
	Beispiel 4	65	C
	Beispiel 5	55	D
	Beispiel 6	60	E
	Beispiel 7	65	F
10	Vergleichsbeispiel 8	140	G
	Vergleichsbeispiel 9	133	H
	Vergleichsbeispiel 10	130	I

Die so erhaltenen Formulierungen A bis I werden jeweils mit einem drahtumwickelten Metallstab auf eine bedruckte
 15 Kartonage zu einem 8 µm dicken Film ausgezogen. Anschließend werden die Beschichtungen auf einem Transportband mit regelbarer Bandgeschwindigkeit unter
 einem Hanovia-Strahler (80 W/cm, Abstand 8 cm) zu
 20 klebfreien Überzügen gehärtet, die lösungsmittel- und kratzfest sind. Ergebnisse siehe Tabelle 2.

Tabelle 2

	Harz nach	Formulierung	Reaktivität (m/min)
	Beispiel 2	A	25
	Beispiel 3	B	25
5	Beispiel 4	C	25
	Beispiel 5	D	25
	Beispiel 6	E	25
	Beispiel 7	F	25
	Vergleichsbeispiel 8	G	15-20
10	Vergleichsbeispiel 9	H	15-20
	Vergleichsbeispiel 10	I	15

Die Tabelle I zeigt deutlich, daß die erfindungsgemäßen Bindemittel 2 bis 7 einen erheblich geringeren Monomerenbedarf (Menge Hexandiolbisacrylat in Gramm) zur Einstellung der Verarbeitungsviskosität aufweisen. Die Abprüfung der in der Tabelle 1 aufgelisteten Formulierungen A-F, die mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel nach den Beispielen 2 bis 7 erstellt wurden, zeigt, daß diese Formulierungen eine ausgezeichnete Reaktivität in Gegenwart von Luftsauerstoff aufweisen (Tabelle 2). Die auf bedruckter Kartonage erhaltenen gehärteten Überzüge haben eine gute Haftung, sind lösungsmittel- und kratzfest und zeigen bei Knickversuchen um 180°C keine Rißbildung an der Knickkante.

Vergleichsbeispiel 11

5 Zu Vergleichszwecken wird ein Harz durch Umsetzung von 522 g 2,4-Toluylendiisocyanat, 348 g Hydroxyethylacrylat und 980 g eines oxalkylierten Trimethylolpropans (OH-Zahl 174, 50 % Ethylenoxid, 50 % Propylenoxid) hergestellt, wie es in Vergleichsbeispiel 8 beschrieben ist. Man erhält ein hochviskoses Harz.
Viskosität: > 4000 P (22°C)

Anwendungsbeispiel B

- 10 Es werden jeweils 50 Teile der Massen nach Beispiel 2 und 5 sowie des Vergleichsbeispiels 11 mit 1,5 g Benzildimethylketal versetzt und mit einem Rakel zu einem 150 μ m dicken Film auf einer Glasplatte ausgezogen. Anschließend werden die Filme auf einem
- 15 Transportband mit regelbarer Bandgeschwindigkeit unter einem Hanovia-Strahler (80 W/cm, Abstand 8 cm) zu klebfreien Überzügen gehärtet. Die Ergebnisse der Reaktivität und die Abprüfung der gehärteten Filme finden sich in Tabelle 3

Tabelle 3

Harz nach	UX	Reaktivität m/min	Vickers-Härte	Pendelhärte
Beispiel 2	390	30	13,0	158 sec.
Beispiel 5	577	30-35	6,9	64 sec.
Vergleichs- beispiel 11	306	15-20	0,5	21 sec.

UX = Urethanbindungsäquivalenz (Gramm Substanz pro Urethanbildung)
 Pendelhärte nach König (DIN 53 157)
 Vickers-Härte nach ASTM D 1474-57T.

Die Tabelle 3 zeigt, daß die erfindungsgemäßen Bindemittel nach den Beispielen 2 und 5 bei gleichem Diisocyanat und im Falle von Beispiel 2 bei vergleichbarer Urethanbindungsäquivalenz wie im Vergleichsbeispiel 11
5 deutlich höhere Reaktivitäten in Gegenwart von Luftsauerstoff und deutlich bessere Filmeigenschaften aufweisen, als dies bei dem Bindemittel des Vergleichsbeispiels 11 der Fall ist. Auch die Filme des Bindemittels nach
Beispiel 5 zeigen wesentlich bessere Eigenschaften,
10 obwohl hier die Urethanbindungsäquivalenz deutlich geringer als im Vergleichsbeispiel 11 ist.

Vergleichsbeispiel 12

Zu Vergleichszwecken wird ein Harz durch Umsetzung von
174 g 2,4-Toluyldiisocyanat und 232 g Hydroxyethylacrylat
15 analog zu Beispiel 2 hergestellt. Man erhält ein hochviskoses, teils wachsartig erstarrtes Harz.

Vergleichsbeispiel 13

Zu Vergleichszwecken wird ein oxethyliertes Trimethylolpropan-trisacrylat (oxethyliertes Trimethylolpropan: OH-Zahl 550), hergestellt, wobei wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren wird, mit der Änderung,
20 daß 648 g Acrylsäure verwandt werden. Man erhält eine niedrig viskose Flüssigkeit.
Viskosität: 35 sec. (20°C)

Anwendungsbeispiel C

Es wird wie in Anwendungsbeispiel B verfahren, mit der Änderung, daß die Massen nach den Vergleichsbeispielen 12 und 13 verwandt werden. Ergebnisse der Reaktivität und der Filmabprüfung sind in Tabelle 4 tabelliert.

Tabelle 4

	Harz nach	DBA	Reaktivität m/min	Filmeigenschaften
	Beispiel 2	260	30	hart, aber elastisch
10	Beispiel 5	288	30-35	hart, aber elastisch
	Vergleichs- beispiel 12	203	30-35	glashart, spröde, Film nicht elastisch
15	Vergleichs- beispiel 13	157	+))	-

DBA = Doppelbindungsäquivalent (Anzahl der Doppelbindungen pro Gramm Substanz)

+) trotz extrem langer Belichtungszeit konnte keine Härtung erreicht werden

20 Die Auswertung der Tabelle 4 zeigt, daß die urethan-
gruppenhaltigen Bindemittel nach den Beispielen 2 und 5

und dem Vergleichsbeispiel 12 eine ausgezeichnete Reaktivität im Vergleich zum urethangruppenfreien Acrylat des Vergleichsbeispiels 13 aufweisen. Die Ergebnisse der Tabelle 4 zeigen aber auch, daß die 5 erfindungsgemäßen Massen nach den Beispielen 2 und 5 Überzüge mit ausgezeichneten Lackqualitäten ergeben, im Gegensatz zu den Massen der Vergleichsbeispiele 12 und 13.

Vergleichsbeispiel 14

- 10 Zu Vergleichszwecken wird ein urethangruppenhaltiges Bindemittel, wie in Beispiel 3 beschrieben, hergestellt, mit der Änderung, daß 340 g eines OH-Gruppen-haltigen Partialesters, der als Umsetzungsprodukt von 2 Mol Acrylsäure und 1 Mol eines oxethylierten Trimethylol-
15 propans (OH-Zahl 750, Oxethylierungsgrad ca. 2) analog zu Beispiel 1 hergestellt, eingesetzt werden.
Viskosität: 980 P (22°C)

Vergleichsbeispiel 15

- Zu Vergleichszwecken wird ein urethangruppenhaltiges
20 Bindemittel, wie in Beispiel 5 beschrieben, hergestellt, mit der Änderung, daß 680 g des in Vergleichsbeispiel 14 beschriebenen ungesättigten Partialesters eingesetzt werden.
Viskosität: 880 P (22°C)

Anwendungsbeispiel D

5 Zur Prüfung der Lagerstabilität werden jeweils 100 g der erfindungsgemäßen Bindemittel nach Beispiel 3 und 5 und den Vergleichsbeispielen 14 und 15 ohne und mit Photo-initiator (2,5 g 1-(4-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on) im Dunkeln bei 60°C und Raumtemperatur gelagert.

Ergebnisse siehe Tabelle 5.

Tabelle 5Le A 20 729

Harz nach	Initiator	Lagerstabilität	
		60°C	Raumtemperatur
Beispiel 3	x	>10 Tage	>3 Monate
Beispiel 5	x	>10 Tage	>3 Monate
Beispiel 3		>10 Tage	>3 Monate
Beispiel 5		>10 Tage	>3 Monate
Vergleichs- beispiel 14	x	5 Tage	7 Tage
Vergleichs- beispiel 15	x	2 Tage	4 Tage
Vergleichs- beispiel 14		4 Tage	15 Tage
Vergleichs- beispiel 15		1 Tag	8 Tage

Vergleichsbeispiel 16

Zu Vergleichszwecken wird ein urethangruppenhaltiges Bindemittel, wie in Beispiel 3 beschrieben, hergestellt, mit der Änderung, daß 590 g eines OH-Gruppen-haltigen
5 Partialesters, der als Umsetzungsprodukt von 2 Mol Acrylsäure und 1 Mol eines oxethylierten Trimethylolpropans (OH-Zahl 305, Oxethylierungsgrad ca. 7), analog zu Beispiel 1 hergestellt, eingesetzt wird.
Viskosität: 480 P (22°C)

10 Vergleichsbeispiel 17

Zu Vergleichszwecken wird ein urethangruppenhaltiges Bindemittel, wie in Beispiel 5 beschrieben, hergestellt, mit der Änderung, daß 1180 g des in Vergleichsbeispiel 16 beschriebenen Partialesters eingesetzt werden,
15 Viskosität: 380 P (22°C)

Anwendungsbeispiel E

Es werden jeweils 100 g der erfindungsgemäßen Bindemittel nach den Beispielen 2 bis 7 und den Vergleichsbeispielen 16 bis 17 mit 2,5 g 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on versetzt. Anschließend werden von
20 jeder Harzformulierung auf einer Mahagoniholzplatte mit einem Rakel 50 µm dicke Filme gezogen und auf einem

Transportband mit einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min
unter einem Hanovia-Strahler (80 W/cm, Abstand 8 cm) ge-
härtet. Die so hergestellten Beschichtungen werden auf
Lösungsmittelfestigkeit geprüft; indem ein mit Lösungs-
5 mittel getränkter, feuchter Wattebausch 60 Minuten unter
leichtem Druck auf die Beschichtungen gelegt wird.
Ergebnisse siehe Tabelle 6.

Tabelle 6

Le A 20 729

Harz nach	Wasser	Ethanol	Ethanol/Wasser 1:1	Aceton
Beispiel 2	O.B.	O.B.	O.B.	O.B.
Beispiel 3	O.B.	O.B.	O.B.	O.B.
Beispiel 4	O.B.	O.B.	O.B.	O.B.
Beispiel 5	O.B.	O.B.	O.B.	O.B.
Beispiel 6	O.B.	O.B.	O.B.	O.B.
Beispiel 7	O.B.	O.B.	O.B.	O.B.
Vergleichs- beispiel 16	O.B.	Fl.	Fl.	Fl.
Vergleichs- beispiel 17	O.B.	Fl.	Aqu.	Aqu.

O.B. = ohne Befund

Fl. = Fleckenbildung

Aqu. = Angequollen

Anwendungsbeispiel F

Es wird eine wäßrige Emulsion hergestellt, indem jeweils 100 g der erfindungsgemäßen Bindemittel nach den Beispielen 2 bis 7 mit jeweils 3 g Benzildimethylketal
5 vermischt werden und zu dieser mit einem Ultraschnellrührer gerührten Mischung portionsweise eine Lösung von 100 g Wasser und 2 g eines geradkettigen C_{10} - C_{18} -Alkylbenzolsulfonats sowie 3 g eines Polyvinylalkohols (MG ca. 80 000) gegeben werden. Die erhaltenen Emul-
10 sionen werden anschließend mit einem Rakel zu 150 μ m dicken Filmen auf Mahagoniholz ausgezogen. Zum Ablüften des Wassers wurden die Beschichtungen für 8 Minuten in einem auf 80°C erwärmten Luftstrom belassen. Die entwässerten Überzüge zeigten eine gute Verfilmung.
15 Zur Härtung wurden die Proben auf einem Transportband mit regelbarer Bandgeschwindigkeit bei 15 m/min unter einem Hanovia-Strahler (80 W/cm. Abstand 8 cm) bestrahlt. Die erhaltenen, gehärteten Überzüge waren lösungsmittel- und kratzfest und erfüllten die an
20 einen gehärteten Lack zu stellenden Qualitätsansprüche.

Patentansprüche

1. Strahlenhärtbare Bindemittel aus Umsetzungsprodukten von Polyisocyanaten mit ethylenisch ungesättigten hydroxylgruppenhaltigen Partialestern und Hydroxyalkylacrylaten, dadurch gekennzeichnet, daß das
5 Umsetzungsprodukt aus in das oligomere Bindemittel eingebauten Einheiten von
- A) 1 Grammäquivalent NCO eines Polyisocyanats mit
10 2-3 Isocyanatgruppen pro Molekül
- B) 0,4-1,2 Grammäquivalenten OH eines ethylenisch ungesättigten Partialesters mit
15 einer OH-Zahl von 80 bis 150 aus einem oxalkylierten Trimethylolpropan mit einem Oxalkylierungsgrad von 3 bis 4,5 und Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Mischung
- C) 0-0,6 Grammäquivalenten OH eines Hydroxyalkylacrylates
20 oder Hydroxyalkylmethacrylates oder deren Mischung mit 2-6 C-Atomen in der Alkylgruppe

besteht, wobei die Summe der OH-Grammäquivalente aus B und C 1-1,2 beträgt.

2. Strahlenhärtbare Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat Toluylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan oder Hexamethylen-diisocyanat ist.
- 5 3. Strahlenhärtbare Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das oxalkylierte Trimethylolpropan im Anlagerungsprodukt aus Trimethylolpropan und Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid oder deren Mischungen besteht.
- 10 4. Strahlenhärtbare Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B ein ethylenisch ungesättigter Partialester mit einer OH-Zahl von 80 bis 150 eingesetzt wird, welcher durch Umsetzung von 1 Mol eines oxethylierten
- 15 Trimethylolpropans mit einer OH-Zahl um 550 und 2 Mol Acrylsäure erhalten wird.
5. Verwendung der Bindemittel gemäß Anspruch 1 bis 4, in 20-70 gew.-%igen wäßrigen Dispersionen zur Imprägnierung, Beschichtung, Verfestigung oder
- 20 Grundierung von textilen Materialien, Holz, Kunststoffen, Vlies oder Leder.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0053749

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 9831

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
DX	DE - A - 2 115 373 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS) * Seiten 23,24; Ansprüche 1,3,5; Seite 5, letzter Absatz; Seite 8, Absatz 2; Seite 9, letzter Absatz; Seite 17, Absatz 1 *	1-6	C 08 G 18/67 G 03 F 7/10 G 03 C 1/68 C 08 F 20/36 C 09 D 3/80 D 06 M 15/52
A	DE - A - 2 264 460 (I.C.I. AMERICA) * Seite 39, Ansprüche 1-3; Seite 6, Zeilen 2-15; Seite 11, Absatz 2 *	1	
A	FR - A - 2 277 863 (U.C.B.) * Seiten 14,15; Ansprüche 1,4, 11,12; Seite 4, Zeilen 2-8 * & DE - A - 2 530 896	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 08 G 18/67 G 03 C 1/68 G 03 F 7/10 C 08 F 20/36 120/36 220/36 C 09 D 3/80
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund D: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	08-02-1982	VAN PUUMBROECK	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.